

European Patent No. 0,281,808 B1

1

Code: 843-64214

Ref. Byorick

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT NO. 0,281,808 B1

Int. Cl.⁵: G 03 F 7/038

Application No.: 88102309.7

Application Date: February 17, 1988

Publication of the Application: September 14, 1988
Patent Bulletin 88/37

Publication Date of the Patent: July 20, 1994

Announcement of the Grant Patent: July 20, 1994;
Patent Bulletin 94/29

Priority:
Date: March 12, 1987
Country: Germany
No.: 3708057

Designated Contracting States: Austria, Belgium,
Switzerland, Germany,
France, United Kingdom,
Italy, Liechtenstein,
Luxemburg, Netherlands,
Sweden

RADIATION-CROSSLINKABLE POLYMER SYSTEM FOR USE AS A PHOTORESIST
AND DIELECTRIC FOR MICROINTERCONNECTIONS

Applicant:

Siemens
Aktiengesellschaft,
Wittelsbacherplatz 2,
D-80333 Munich
(West Germany) -

Inventor:

Klaus Budde, Ottobrunner
Strasse 5, D-8025
Unterhaching
(West Germany)

References Cited:

European Patent No.
A 0,167,051;
European Patent No.
A 0,204,292;
French Patent No.
A 2,440,978;
European Patent No.
A 0,174,494;
French Patent No.
A 2,259,863;
U.S. Patent No.
A 3,738,973

Note: Within nine months after the announcement of the reference to the granting of the European Patent, anyone can lodge a protest against the granted European patent with the European Patent Office. The protest is to be submitted and to be substantiated in writing. It is considered as having been lodged when the protest fee has been paid (Art. 99(1) European Patent Agreement).

Description

The invention concerns a thermostable, radiation-crosslinkable polymer system, cured without additional tempering, with substituted acrylic ester end groups as a crosslinking structural element, as it is used, in particular, as a dielectric and negative photoresist for microinterconnections.

The formation of structures, in particular, tracks of microinterconnections in microelectronics, occurs almost exclusively with the aid of photoresists. Latent images can be produced by optical methods on the lacquer layers made of photoresist material. According to one development process, a lacquer structure, which corresponds to the image of the model and can serve as a mask for further steps, for example, etching processes, remains. With a negative photolacquer, a polymer precursor of a suitable plastic is crosslinked, for example, by UV irradiation, through a mask in the exposed parts and in this way, reduced in its solubility at these points. Unexposed parts can be dissolved out in a suitable solvent. The remaining structure corresponds to the negative image of the mask.

Photolacquers based on oligomers or polymers carrying olefin groups, such as is known from West German Patent 2,944,097 (Offenlegungsschrift), for example, are common. However, the known photoresists are mostly or only poorly suitable for remaining on the finished electrical or electronic component, because they cannot withstand the electrical or mechanical stresses that can appear during the operation of the component, and lead to the faulty operation or the destruction of the component.

A photopolymer system with low dielectric constants is known from European Patent No. A 0,204,292. It is based on a polyglycidyl ether, which is esterified with furanacrylic acid and has phenoxy or epoxy end groups.

A photopolymer system based on phenoxy resin esterified with furanacrylic acid is known from French Patent No. A 2,259,863.

Light-sensitive polymers based on polyester and glycidyl esters, which are at least partially esterified with furanacrylic acid, are known from U.S. Patent No. 3,738,973.

The goal of the invention is, therefore, to give a polymer system, in particular, for microinterconnections, which exhibits a high UV sensitivity, a glass transition temperature of greater than or equal to 120°C in the cured state, a long-term thermal stability at temperatures greater than 100°C, and furthermore a dielectric constant smaller than 3.5 and has soldering bath stability.

This goal is attained, in accordance with the invention, by a polymer system with the features of Claim 1.

Furthermore, the fact that the fraction of component B in the total polymer system is between 1 and 5 wt% lies within the scope of the invention.

Further embodiments of the present invention are to be taken from the subclaim.

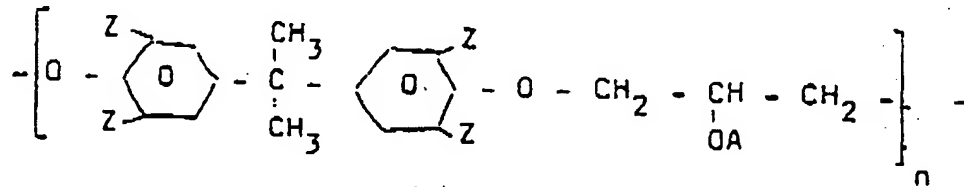
The preferably used oligo- or polymeric acrylates of cinnamic acid and furanacrylic acid can be obtained by reacting the corresponding acid chlorides with low-molecular, polyfunctional glycidyl ethers. Clear, light-sensitive films of a high thermal stability can be produced from these polymers. By adding so-called crosslinking reinforcers, also called modifiers, it is possible to purposefully adjust and improve thermal and

mechanical characteristics. These crosslinking reinforcers are predominantly polyfunctional, low-molecular compounds. If they carry the same functional groups, such as the polyacrylate, and are thus chemically related to it, then one also speaks of reactive diluters.

Suitable crosslinking reinforcers for the polyether acrylates in accordance with the invention are therefore the acrylates of multiple alcohols, such as pentaerythritol triacrylate or tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate or trimethylolpropane triacrylate.

Accordingly, the corresponding methacrylates of the aforementioned multiple alcohols can be used for polyether polymethacrylates. The same is true for the polyacrylates with cinnamate end groups, in accordance with the invention. Crosslinking reinforcers here can be the corresponding cinnamates of the multiple alcohols, but polyvinyl cinnamate obtained from polyvinyl alcohol and cinnamic acid chloride is also suitable.

In another advantageous refinement of the invention, a polyglycidyl ether synthesized from bisphenol A and epichlorohydrin is used as main component A; its free OH groups are esterified with corresponding acrylic acids, preferably cinnamic acid or furanacrylic acid. Such polymers can be found, for example, in European Patent Application No. 0,167,051 and can be described by the following general structure (4):



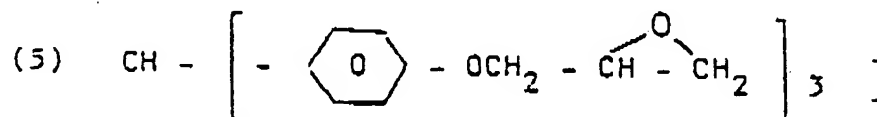
wherein Z = H or -CH₂OA;

A denotes the acrylic radical or an acrylic acid, preferably cinnamic acid or furanacrylic acid; and n denotes a whole number. n is selected in such a way that the average molecular weight of the polymer is approximately 10,000 gram/mol. Polyether polyacrylates of the general structures (1), (2), and (3) are added as secondary component B.

The resins obtained from this polymer system by UV curing exhibit sufficiently high glass transition temperatures and low dielectric constants (smaller than/equal to 3.1). Also with regard to long-term thermal stress at temperatures above 100°C, these resins exhibit an excellent stability and are therefore most suitable for the production of microinterconnections.

In an execution example, the preparation of a polymer system in accordance with the invention is described in the following and with the aid of Figures 1 and 2, the use of the polymer system in the production of a multilayer interconnection is described. Figures 1 and 2 show, in a sectional drawing, the most essential method steps.

For the preparation of an acrylate corresponding to general structure (1), the basis is the corresponding triepoxide (5):



The triepoxide (5), which is solid at room temperature, is dissolved in four times the quantity of toluene, analytically pure. Cinnamic acid chloride, predried over a desiccant at 50°C overnight, is added in approximately 15% excess with respect to stoichiometry (corresponds to 0.46 part by weight, with reference to the epoxide). Subsequently, the mixture is boiled under reflux for approximately 20 h, wherein the components react with one another. The crude product is precipitated by pouring in five times the quantity of methanol, analytically pure, and after separation of the solvent, drying in a vacuum is carried out at 50°C. If necessary, the precipitation is repeated to attain a higher degree of purity.

The dried product is then dissolved together with 15 wt% pentaerythritol tetraacrylate in a quantity of toluene appropriate for the further processing. The polymer system in accordance with the invention is obtained.

Figure 1: As carrier of the future microinterconnection, a copper film 1, onto which a layer 2 of the radiation-crosslinkable polymer system (after adding, for example, Michler's ketone as a sensitizer) is applied by immersion or spray lacquering, for example, in a layer thickness of 5-20 μm . Layer 2 is exposed and developed in a way that the feedthroughs inserted in it--that is, the connecting points of

the chips--are formed as openings 3 in the insulation material layer 2. The irradiation of the layer takes place thereby, using a mask (not depicted), which covers the region of the openings 3 of layer 2 (negative lacquer). The covered parts 3 are subsequently dissolved out with an appropriate solvent, whereas in the exposed parts 13 of layer 2, a chemical crosslinking has started, which prevents a dissolution, so that these parts 13 remain as an insulation material layer. After the production of the openings 3 for the feedthroughs correlated with this first insulation material layer 2 (13), the openings 3 are filled out (23 in Figure 2) by means of a galvanic metallization with a material which is a good electrical conductor, in connection with the copper film 1 serving as a carrier.

Figure 2: Subsequently, another layer 4 of the photocrosslinkable insulation material is applied on the insulation material layer 13 containing the feedthroughs 23, according to the theory of the invention, in the same manner as described in Figure 1, in which tracks 5 and other feedthroughs 6 are inserted. The exposure and development of layer 4 also takes place as described in Figure 1. Aside from the openings 6 for the feedthrough, which are superimposed with the feedthroughs 3 of the first insulation material layer 2 (13), trench-like recesses 5 are produced for the desired tracks in the second insulation material layer 4, wherein these recesses 5 are arranged in such a manner that at least one feedthrough 23 of the first insulation material layer (2,13) protrudes into a recess 5. For the construction of the tracks, the recesses 5 are provided with a metallization by galvanization. Other feedthroughs and tracks can then be applied by a corresponding repetition of the production stages described in the preceding.

In comparison to known systems, the novel construction of the interconnection has not only the advantage of a substantially shorter exposure time, but rather does not require any intermediate or end temperings either, by means of which decomposition products can be formed, which change the structure. Likewise, the use of additional passivation layers is superfluous. In this way, not only the method for the production of such a structure is simplified, but also the reliability with regard to electrical data [is increased].

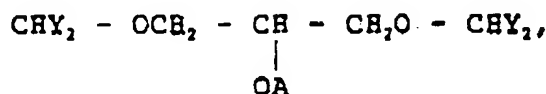
Claims

1. Thermally stable, radiation-crosslinkable polymer system which cures without additional heat treatment, comprising a main component A which is a polyether acrylate or a compound in accordance with one of the structural formulae (1), (2), or (3), and 1 to 10 % by weight of a component B, different therefrom, as cross-linking intensifier, which component B is selected from pentaerythritol triacrylate or tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate or trimethylolpropane triacrylate is [sic] (for main component A = (1), (2), or (3)) or which conforms to one of the general structures (1), (2), or (3) (for main component A = polyether acrylate).

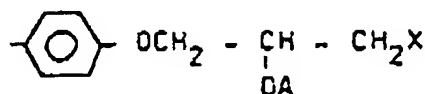
(1) CHY_2

(2) $\text{CHY}_2 - \text{CHY}_2$

(3)

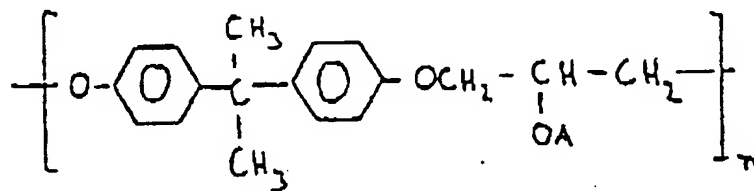


where Y denotes a radical of the structure



in which X = H, Cl, or OH and where A denotes the acyl radical of a substituted acrylic acid.

2. Polymer system according to Claim 1, in which the proportion of the component B in the entire polymer system is between 1 and 5 % by weight.
3. Polymer system according to Claim 1 or 2, in which the polyether acrylate has the general structure



where n is chosen so that the mean molar mass is approximately 10,000 g/mol.

4. Polymer system according to one of Claims 1 to 3, in which the substituted acrylic acid is cinnamic acid.
5. Polymer system according to one of Claims 1 to 3, in which the substituted acrylic acid is furylacrylic acid.
6. Polymer system according to Claim 3, in which the bisphenol A structural element of the polyether acrylate still carries 1 to 2 methylol groups esterified with an acrylic acid on every aromatic ring.
7. Polymer system according to Claim 1, in which the component A is a polyether polyacrylate esterified with cinnamic acid and, as a departure from Claim 1, the component B is polyvinyl cinnamate obtainable from polyvinyl alcohol and cinnamyl chloride.
8. Use of the polymer system according to one of Claims 1 to 7 as a dielectric and as a negative-working photoresist for microinterconnections.

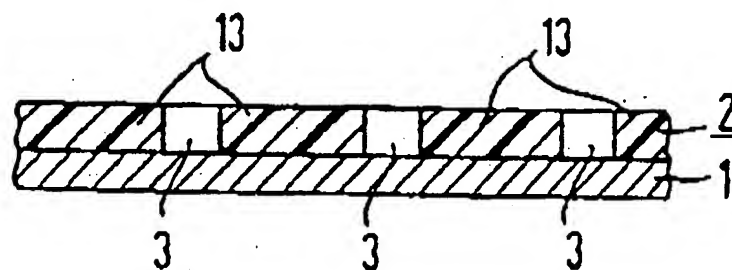


Figure 1

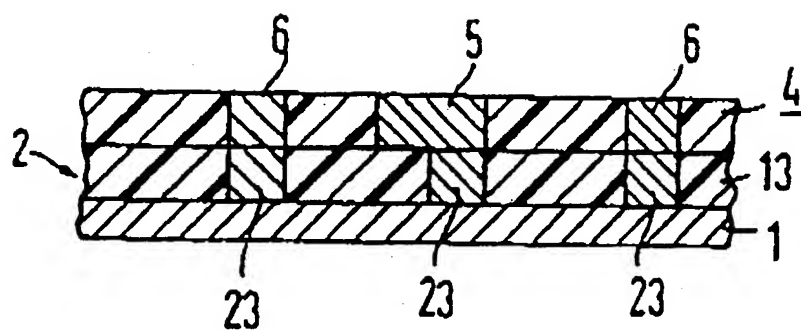


Figure 2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 281 808 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 20.07.94

⑭ Int. Cl.⁵: **G03F 7/038**

⑮ Anmeldenummer: **88102309.7**

⑯ Anmeldetag: **17.02.88**

⑰ **Strahlungsvernetzbares Polymersystem zur Anwendung als Photoresist und Dielektrikum für Mikroverdrahtungen.**

⑲ Priorität: **12.03.87 DE 3708057**

⑳ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.88 Patentblatt 88/37

㉑ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.07.94 Patentblatt 94/29

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

㉓ Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 167 051

EP-A- 0 174 494

EP-A- 0 204 292

FR-A- 2 259 863

FR-A- 2 440 978

US-A- 3 738 973

㉔ Patentinhaber: **SIEMENS AKTIENGESELL-
SCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
D-80333 München(DE)

㉕ Erfinder: **Budde, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.**
Ottobrunner Strasse 5
D-8025 Unterhaching(DE)

EP 0 281 808 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 281 808 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermostabiles, strahlungsvernetzbares, ohne zusätzliche Temperung härtendes Polymersystem mit substituierten Acrylesterendgruppen als vernetzendem Strukturelement, wie es insbesondere als Dielektrikum und Negativphotoresist für Mikroverdrahtungen verwendet wird.

Die Ausbildung von Strukturen, insbesondere Leiterbahnen von Mikroverdrahtungen in der Mikroelektronik geschieht fast ausschließlich mit Hilfe von Photoresists. Auf aus Photoresistmaterial bestehenden Lackschichten lassen sich mittels optischer Verfahren latente Bilder erzeugen. Nach einem Entwicklungsprozeß verbleibt eine Lackstruktur, die dem Bild der Vorlage entspricht und als Maske für weitere Schritte, zum Beispiel Ätzprozesse dienen kann. Bei einem Negativphotolack wird eine Polymervorstufe eines geeigneten Kunststoffes zum Beispiel durch UV-Bestrahlung durch eine Maske in den belichteten Teilen vernetzt und dadurch an diesen Stellen in seiner Löslichkeit herabgesetzt. Nicht belichtete Teile können in einem geeigneten Lösungsmittel herausgelöst werden. Die stehengebliebene Struktur entspricht dem negativen Bild der Maske.

Üblich sind zum Beispiel Photolacke auf der Basis von olefinische Gruppen tragenden Oligomeren bzw. Polymeren wie zum Beispiel aus der DE-OS 29 44 097 bekannt ist. Doch sind die bekannten Photoresists meist nicht oder schlecht zum Verbleib auf dem fertigen elektrischen bzw. elektronischen Bauteil geeignet, weil sie den elektrischen oder mechanischen Belastungen, die beim Betrieb des Bauteils auftreten können, nicht standhalten können und zu fehlerhaftem Betrieb bzw. Zerstörung des Bauteils führen.

Aus der EP-A 0 204 292 ist ein Photopolymersystem mit niedriger Dielektrizitätskonstante bekannt. Es basiert auf einem Polyglycidylether, der mit Furanacrylsäure verestert ist und Phenoxy- oder Epoxyendgruppen aufweist.

Aus der FR-A 2 259 863 ist ein Photopolymersystem auf der Basis von mit Furanacrylsäure verestertem Phenoxyharz bekannt.

Aus der US-3 738 973 sind lichtempfindliche Polymere auf der Basis von Polyester und Glycidylester bekannt, die zumindest teilweise mit Furanacrylsäure verestert sind.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Polymersystem insbesondere für Mikroverdrahtungen anzugeben, das eine hohe UV-Empfindlichkeit zeigt, im gehärteten Zustand eine Glasübergangstemperatur von größer/gleich 120°C , thermische Dauerbeständigkeit bei Temperaturen größer 100°C zeigt und außerdem eine Dielektrizitätskonstante kleiner 3,5 sowie Lötbadbeständigkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Polymersystem mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin liegt es im Rahmen der Erfindung, daß der Anteil der Komponente B im gesamten Polymersystem zwischen 1 und 5 Gewichtsprozent beträgt.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

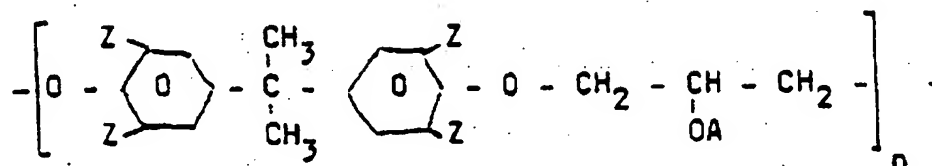
Die vorzugsweise verwendeten oligo- bzw. polymeren Acrylate von Zimtsäure und Furanacrylsäure lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit niedermolekularen polyfunktionellen Glycidylethern erhalten. Aus diesen Polymeren lassen sich klare lichtempfindliche Filme von hoher thermischer Beständigkeit herstellen. Durch Zusatz von sogenannten Vernetzungsverstärkern, auch Modifier genannt, lassen sich thermische und mechanische Eigenschaften gezielt einstellen und verbessern. Diese Vernetzungsverstärker sind überwiegend polyfunktionelle niedermolekulare Verbindungen. Tragen diese die gleichen funktionellen Gruppen wie das Polyacrylat und sind diesem somit chemisch verwandt, spricht man auch von reaktivem Verdünner.

Geeignete Vernetzungsverstärker für die erfindungsgemäßen Polyetheracrylate sind daher die Acrylate von Mehrfachalkoholen wie zum Beispiel Pentaerythritoltri- bzw. tetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat oder Trimethylolpropantriacrylat.

Entsprechend können für Polyetherpolymethacrylate die entsprechenden Methacrylate der oben erwähnten Mehrfachalkohole eingesetzt werden. Gleiches gilt für die erfindungsgemäßen Polyacrylate mit Cinnamat-Endgruppen. Vernetzungsverstärker können hier die entsprechenden Cinnamate der Mehrfachalkohole sein, aber auch aus Polyvinylalkohol und Zimtsäurechlorid erhältlich Polyvinylcinnamat ist geeignet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird als Hauptkomponente A ein aus Bisphenol A und Epichlorhydrin aufgebauter Polyglycidylether eingesetzt, dessen freie OH-Gruppen mit entsprechenden Acrylsäuren, vorzugsweise Zimtsäure oder Furanacrylsäure verestert sind. Solche Polymere sind beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung 0 187 051 zu entnehmen und lassen sich durch folgende allgemeine Struktur (4) beschreiben:

EP 0 281 808 B1



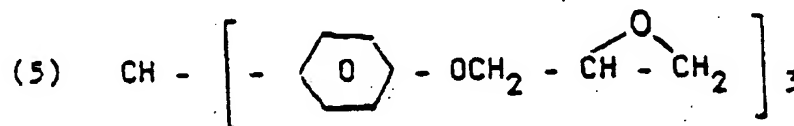
wobei Z = H oder -CH₂OA,

- 10 A der Acylrest einer Acrylsäure, vorzugsweise Zimtsäure oder Furanacrylsäure und n eine ganze Zahl bedeutet. Dabei ist n so gewählt, daß die mittlere Molmasse des Polymeren ca. 10.000 Gramm/mol beträgt. Als Nebenkomponente B werden Polyetherpolyacrylate der allgemeinen Strukturen (1), (2) und (3) zuge-

15 setzt. Die aus diesem Polymersystem durch UV-Härtung erhaltenen Harze zeigen ausreichend hohe Glas-Übergangstemperaturen und niedrige Dielektrizitätskonstanten (kleiner gleich 3,1). Auch gegenüber thermischer Dauerbelastung bei Temperaturen von über 100°C zeigen diese Harze eine hervorragende Beständigkeit und sind daher bestens zur Herstellung von Mikroverdrahtungen geeignet.

In einem Ausführungsbeispiel wird im folgenden die Darstellung eines erfindungsgemäßen Polymersystems beschrieben und anhand der Figuren 1 und 2 die Anwendung des Polymersystems bei der 20 Herstellung einer Mehrlagenverdrahtung beschrieben. Dabei zeigen die Figuren 1 und 2 im Schnittbild die wesentlichsten Verfahrensschritte.

Zur Darstellung eines der allgemeinen Struktur (1) entsprechenden Acrylats wird vom entsprechenden Trisepoxid (5) ausgegangen.



30 Das bei Raumtemperatur feste Trisepoxid (5) wird in der vierfachen Menge Toluol p.a. gelöst. Dazu gibt man über Nacht bei 50°C über einem Trockenmittel vorgetrocknetes Zimtsäurechlorid in etwa 15 % Überschuß zur Stöchiometrie (entspricht 0,48 Massenteile bezogen auf Epoxid). Darauf wird die Mischung ca. 20 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Komponenten miteinander umsetzen. Das Rohpro- 35 dukt wird durch Eingießen in die fünffache Menge Methanol p.a. ausgefällt und nach Abtrennen vom Lösungsmittel bei 50°C im Vakuum getrocknet. Gegebenenfalls wird das Ausfällen zum Erzielen eines höheren Reinheitsgrades wiederholt.

Das trockene Produkt wird dann zusammen mit 5 Gewichtsprozent Pentaerythritoltetraacrylat in einer der Weiterverarbeitung entsprechenden Menge Toluol gelöst. Man erhält das erfindungsgemäße Polymer- 40 system.

Figur 1: Als Träger der zukünftigen Mikroverdrahtung wird eine Kupferfolie 1 verwendet, auf die eine Schicht 2 des strahlungsvernetzbaren Polymersystems (nach Zusatz von zum Beispiel Michlers Keton als Sensibilisator) durch Tauchen oder Sprühbelacken, beispielsweise in einer Schichtdicke von 5 bis 20 µm aufgebracht wird. Die Schicht 2 wird in der Weise belichtet und entwickelt, daß die in ihr einzufügenden 45 Durchkontaktierungen, das heißt die Anschlußpunkte der Chips als Durchbrechungen 3 in der Isolierstoffschicht 2 entstehen. Die Bestrahlung der Schicht erfolgt dabei unter Verwendung einer Maske (nicht abgebildet), die den Bereich der Durchbrechungen 3 der Schicht 2 abdeckt (Negativlack). Die abgedeckten Teile 3 werden anschließend mit einem entsprechenden Lösungsmittel herausgelöst, während bei den belichteten Teilen 13 der Schicht 2 eine chemische Vernetzung eingetreten ist, die eine Lösung verhindert, 50 so daß diese Teile 13 als Isolierstoffschicht verbleiben. Nach der Herstellung der Durchbrechungen 3 für die dieser ersten Isolierstoffschicht 2 (13) zugeordneten Durchkontaktierungen werden die Durchbrechungen 3 im Zusammenhang mit der als Träger dienenden Kupferfolie 1 mittels galvanischer Metallisierung mit einem elektrisch gut leitenden Material, beispielsweise Kupfer, ausgefüllt (23 in Figur 2).

Figur 2: Anschließend wird auf die die Durchkontaktierungen 23 enthaltende Isolierstoffschicht 13 eine 55 weitere Schicht 4 des photovernetzbaren Isolierstoffes nach der Lehre der Erfindung in der gleichen Weise wie bei Figur 1 beschrieben, aufgebracht, in welche Leitungsbahnen 5 und weitere Durchkontaktierungen 6 eingefügt werden. Die Belichtung und Entwicklung der Schicht 4 erfolgt ebenfalls wie bei Figur 1 beschrieben. Außer den Durchbrechungen 6 für die Durchkontaktierung, die mit den Durchkontaktierungen

EP 0 281 808 B1

3 der ersten Isolierstoffschicht 2 (13) zur Auflage kommen, werden in der zweiten Isolierstoffschicht 4 grabenförmige Aussparungen 5 für die gewünschten Leitungsbahnen erzeugt, wobei diese Aussparungen 5 so angeordnet sind, daß mindestens eine Durchkontaktierung 23 der ersten Isolierstoffschicht (2, 13) in eine Aussparung 5 hineinragt. Zum Aufbau der Leitungsbahnen werden die Aussparungen 5 durch Galvanisieren mit einer Metallisierung versehen. Weitere Durchkontaktierungen und Leiterbahnen können dann durch entsprechende Wiederholung der vorstehend beschriebenen Herstellungsstufen aufgebracht werden.

Der neuartige Verdrahtungsaufbau hat gegenüber bekannten Systemen nicht nur den Vorteil einer wesentlich kürzeren Belichtungszeit, sondern erfordert auch keine Zwischen- oder Endtemperungen, durch welche Zersetzungsprodukte entstehen können, die die Struktur verändern. Ebenso erübrigt sich die Verwendung von weiteren Passivierungsschichten. Dadurch vereinfacht sich nicht nur das Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufbaus, sondern auch die Zuverlässigkeit in bezug auf die elektrischen Daten.

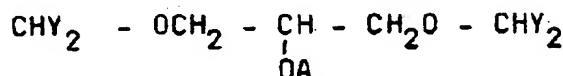
Patentansprüche

1. Thermostabiles, strahlungsvernetzbares, ohne zusätzliche Temperung härtendes Polymersystem, bestehend aus einer Hauptkomponente A, die ein Polyetheracrylat oder eine Verbindung gemäß einer der Strukturformeln (1),(2) oder (3) ist, und 1 bis 10 Gewichtsprozent einer davon unterschiedlichen Komponente B als Vernetzungsverstärker, welche ausgewählt ist aus Pentaerythritoltri- bzw. tetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat oder Trimethylolpropantriacrylat ist (für Hauptkomponente A = (1), (2) oder (3)) oder einer der allgemeinen Strukturen (1), (2) oder (3) gehorcht (für Hauptkomponente A = Polyetheracrylat),

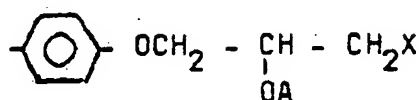
(1) CHY_2 .

(2) $\text{CHY}_2 - \text{CHY}_2$

(3)



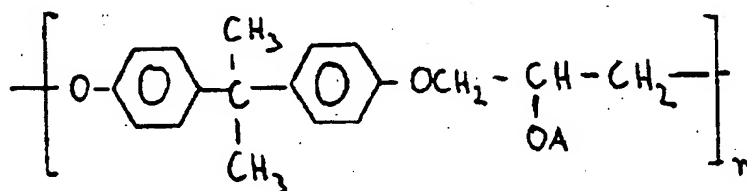
wobei Y für einen Rest der Struktur



steht mit X = H, Cl oder OH und wobei A den Acylrest einer substituierten Acrylsäure darstellt.

2. Polymersystem nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der Komponente B im gesamten Polymersystem zwischen 1 und 5 Gewichtsprozent beträgt.

3. Polymersystem nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Polyetheracrylat die allgemeine Struktur



besitzt, wobei n so gewählt ist, daß die mittlere Molmasse ca. 10.000 gr/mol beträgt.

EP 0 281 808 B1

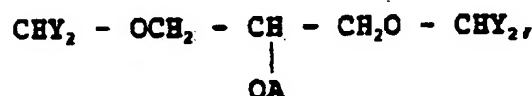
4. Polymersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die substituierte Acrylsäure Zimtsäure ist.
5. Polymersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die substituierte Acrylsäure Furanacrylsäure ist.
6. Polymersystem nach Anspruch 3, bei dem der Bisphenol A-Baustein des Polyetheracrylats noch 1 bis 2 mit einer Acrylsäure veresterte Methylgruppen an jedem aromatischen Ring trägt.
7. Polymersystem nach Anspruch 1, bei dem die Komponente A ein mit Zimtsäure verestertes Polyetherpolyacrylat ist und die Komponente B abweichend von Anspruch 1 aus Polyvinylalkohol und Zimtsäurechlorid erhältliches Polyvinylcinnamat ist.
8. Verwendung des Polymersystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7, als Dielektrikum und Negativphoresist für Mikroverdrahtungen.

Claims

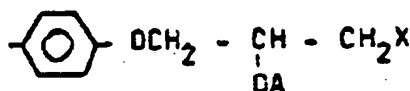
1. Thermally stable, radiation-crosslinkable polymer system which cures without additional heat treatment, comprising a main component A which is a polyether acrylate or a compound in accordance with one of the structural formulae (1), (2), or (3), and 1 to 10 % by weight of a component B, different therefrom, as cross-linking intensifier, which component B is selected from pentaerythritol triacrylate or tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate or trimethylolpropane triacrylate is [sic] (for main component A = (1), (2), or (3)) or which conforms to one of the general structures (1), (2), or (3) (for main component A = polyether acrylate),

(1) CHY_3 (2) $\text{CHY}_2 - \text{CHY}_2$

(3)

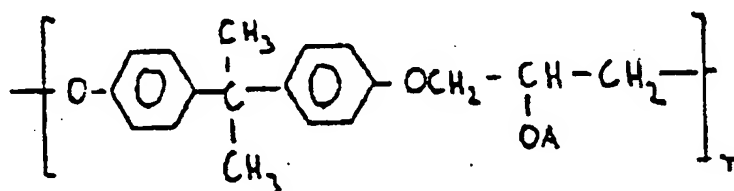


where Y denotes a radical of the structure



in which X = H, Cl, or OH and where A denotes the acyl radical of a substituted acrylic acid.

2. Polymer system according to Claim 1, in which the proportion of the component B in the entire polymer system is between 1 and 5 % by weight.
3. Polymer system according to Claim 1 or 2, in which the polyether acrylate has the general structure



EP 0 281 808 B1

where n is chosen so that the mean molar mass is approximately 10,000 g/mol.

4. Polymer system according to one of Claims 1 to 3, in which the substituted acrylic acid is cinnamic acid.
5. Polymer system according to one of Claims 1 to 3, in which the substituted acrylic acid is furylacrylic acid.
6. Polymer system according to Claim 3, in which the bisphenol A structural element of the polyether acrylate still carries 1 to 2 methylol groups esterified with an acrylic acid on every aromatic ring.
7. Polymer system according to Claim 1, in which the component A is a polyether polyacrylate esterified with cinnamic acid and, as a departure from Claim 1, the component B is polyvinyl cinnamate obtainable from polyvinyl alcohol and cinnamyl chloride.
8. Use of the polymer system according to one of Claims 1 to 7 as a dielectric and as a negative-working photoresist for microinterconnections.

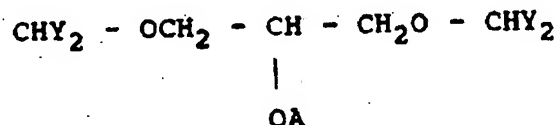
Revendications

1. Système de polymères thermostable, réticulable par rayonnement, durcissant sans mise en température supplémentaire et constitué d'un constituant A principal, qui est un polyétheracrylate ou un composé suivant l'une des formules (1), (2) ou (3) et de 1 à 10 pour cent en poids d'un constituant B différent servant d'intensificateur de réticulation et choisi parmi le triacrylate de pentaérythrite, le tétraacrylate de pentaérythrite, le pentaacrylate de dipentaérythrite ou l'acrylate de triméthylolpropane (pour le constituant A = (1), (2) ou (3)) ou répond à l'une des structures générales (1), (2) ou (3) (pour le constituant A = polyétheracrylate).

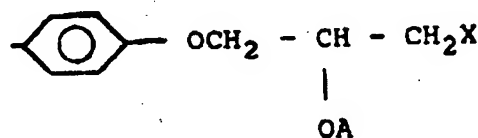
(1) CHY_3 ,

(2) $\text{CHY}_2 - \text{CHY}_2$,

(3)



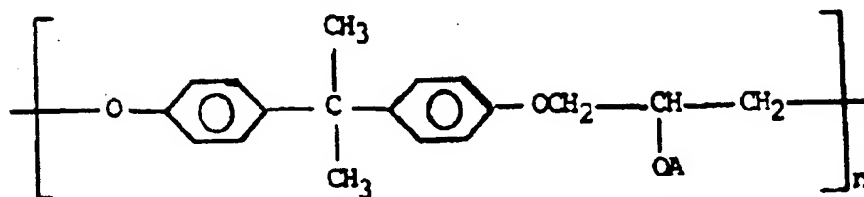
dans lesquelles Y est un radical de structure



avec X = H, Cl ou OH et A représente le radical alcyle d'un acide acrylique substitué.

2. Système de polymères suivant la revendication 1, dans lequel la proportion du constituant B dans tout le système de polymères est comprise entre 1 et 5 % en poids.
3. Système de polymères suivant la revendication 1 ou 2, dans lequel le polyétheracrylate a la structure générale

EP 0 281 808 B1



n étant tel que la masse moléculaire moyenne est d'environ 10 g/mole.

4. Système de polymères suivant l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide acrylique substitué est l'acide cinnamique.
5. Système de polymères suivant l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide acrylique substitué est l'acide furanacrylique.
6. Système de polymères suivant la revendication 3, dans lequel le motif bisphénol-A du polyétheracrylate porte en outre 1 à 2 groupes méthylol estérifiés par un acide acrylique sur chaque cycle aromatique.
7. Système de polymères suivant la revendication 1, dans lequel le constituant A est un polyétherpolyacrylate estérifié par de l'acide cinnamique et le constituant B à la différence de ce qui est indiqué à la revendication 1 est un poly(cinnamate de vinyle) que l'on peut obtenir à partir de l'alcool polyvinylique et du chlorure d'acide cinnamique.
8. Utilisation du système de polymères suivant l'une des revendications 1 à 7 comme diélectrique et comme photorésist négatif pour des microcâblages.

EP 0 281 808 B1

FIG 1

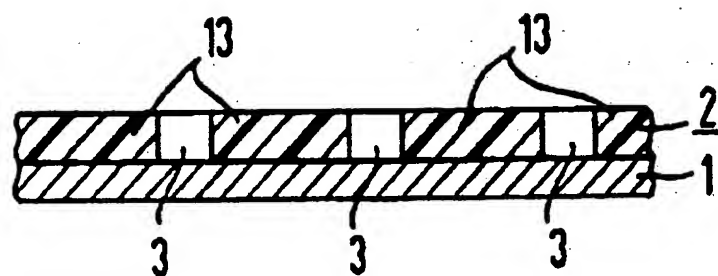


FIG 2

